



1

19

BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

12

Offenlegungsschrift

10

DE 41 15 508 A 1

21

Aktenzeichen: P 41 15 508.4

22

Anmeldetag: 11. 5. 91

43

Offenlegungstag: 12. 11. 92

51

Int. Cl. 5:

C 08 G 18/82

C 08 G 18/66

C 08 G 18/42

C 08 G 18/48

C 08 L 75/04

C 08 K 5/29

C 08 J 7/00

B 29 C 71/02

// C 08 G 18/76, 18/79,

18/10, B 29 D 23/22

DE 41 15 508 A 1

71) Anmelder:

Institut für Technologie der Polymere, O-8012
Dresden, DE

72) Erfinder:

Rische, Thomas, O-8040 Dresden, DE; Pionteck,
Jürgen; Rätzsch, Manfred, Prof. Dr., O-8020
Dresden, DE

54) Verfahren zur Herstellung von hochmolekularen thermoplastisch verarbeitbaren Polyurethanelastomeren mit verbesserter Hydrolysebeständigkeit und verbesserter Verschleißfestigkeit

57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von hochmolekularen thermoplastisch verarbeitbaren Polyurethanelastomeren (TPU) mit verbesserter Hydrolysebeständigkeit und verbesserter Verschleißfestigkeit gegenüber konventionellem TPU.

Erfindungsgemäß wird einem Polyurethanelastomeren während der thermoplastischen Verarbeitung weiteres Diisocyanat zugesetzt und die entstandene Formmasse getempert. Die erhaltenen hochmolekularen thermoplastisch verarbeitbaren Polyurethanelastomere sind für mechanisch sowie thermisch beanspruchte Beschichtungen, Schläuche, Rohre, Profile, Verschleißteile sowie andere Formteile geeignet.

DE 41 15 508 A 1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von hochmolekularen thermoplastisch verarbeitbaren Polyurethanelastomeren (TPU) mit verbesserter Hydrolysebeständigkeit und verbesserter Verschleißfestigkeit gegenüber konventionellem TPU. Diese hochmolekularen thermoplastisch verarbeitbaren Polyurethanelastomere sind für mechanisch sowie thermisch beanspruchte Beschichtungen, Schläuche, Rohre, Profile, Verschleißteile sowie andere Formteile geeignet.

Thermoplastisch verarbeitbare Polyurethanelastomere (TPU) werden bekannterweise in großer Menge und in einer breiten Typenplatte, insbesondere hinsichtlich der Härte, hergestellt. Dabei ist diese Stoffgruppe auf Grund ihrer guten elastischen Eigenschaften, verbunden mit der Möglichkeit einer thermoplastischen Formgebung, besonders attraktiv.

Probleme bereitet jedoch seit langem das komplizierte Verarbeitungsverhalten dieser Werkstoffe. Dieses ist durch den strukturellen Aufbau der TPU bedingt. Im TPU vorhandene, bei stark unterschiedlichen Temperaturen erweichende bzw. schmelzende Strukturbereiche (Hart- und Weichsegmente), die bei Raumtemperatur ein physikalisches Netzwerk darstellen und ungünstige rheologische Eigenschaften der TPU-Schmelze verursachen sowie sich erst bei Temperaturen oberhalb 120°C auflösende sekundäre Bindungsstrukturen, sind solche Probleme. Dies bedingt die starke Neigung der thermomechanischen Polyurethanelastomere zu irreversiblen thermomechanischen Kettenabbau während der thermoplastischen Verarbeitung. Bei Polyesterurethanen kommt die relative Unbeständigkeit gegenüber hydrolytischem Angriff hinzu.

Zur Minderung dieser Probleme wurden im Laufe der Zeit spezielle Werkzeuggeometrien zur schonenden Verarbeitung von TPU entwickelt. Aber auch mit der Hilfe speziell entwickelter Werkzeugkonfigurationen gelingt es nicht, den verarbeitungsbedingten Molmasseabbau im TPU zu verhindern. Deshalb wurden Stabilisatoren bzw. Stabilisatorkombinationen entwickelt, die unter anderem das Verarbeitungsverhalten der TPU verbessern sollen. Auf Grund der Wirkungsweise dieser Stabilisatoren (HALS-Verbindungen, sterisch gehinderte Phenole, Phosphite, Wachse) gelingt die Stabilisierung gegenüber Thermooxidation, Photooxidation und anderen Alterungsprozessen recht gut. Die stabilisierende Wirkung bei der thermoplastischen Verarbeitung, wo innerhalb kürzester Zeit eine sehr hohe thermische und mechanische Beanspruchung auf den Kunststoff wirkt, ist jedoch ungenügend. Selbst Gleitmittel (Wachse), die die Viskosität der TPU-Schmelzen deutlich erniedrigen, können den auftretenden Molmassenabbau nicht stoppen, so daß dieser Abbau bisher in gewissen Grenzen in Kauf genommen werden muß. Dadurch ist es bisher unmöglich, hochmolekular synthetisierte TPU so thermoplastisch zu verarbeiten, daß die Molmasse annähernd erhalten bleibt.

Da bekanntermaßen viele mechanische Eigenschaften direkt von der molaren Masse eines Kunststoffes abhängig sind, ist die sich bei der thermoplastischen Verarbeitung von TPU einstellende Molekülmasse ein begrenzender Faktor, der bestimmte Eigenschaftsoptimierungen unmöglich macht. Gemäß EP-PS 00 56 293 sowie DD-PS 2 85 893 gelang es, durch Zugabe von Di- oder Polyisocyanaten während der thermoplastischen Verarbeitung von Polyalkylenterephthalaten in diesen eine erhebliche Molmassensteigerung herbeizuführen. Bei der Synthese von Polyurethanelastomeren wird in der Regel mit einem geringen NCO-Überschuß gearbeitet. Eine weitere Erhöhung der Isocyanatkonzentration während der Synthese bringt keine sichtbare Molmassensteigerung, wohl aber eine wesentliche Verschlechterung des Verarbeitungsverhaltens.

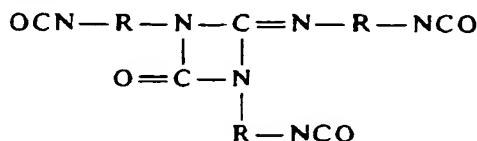
Ziel der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von thermoplastisch verarbeitbaren Polyurethanelastomeren, die nach erfolgter thermoplastischer Verarbeitung durch Extrusion oder Spritzguß eine deutlich höhere Molmasse aufweisen sollen als konventionelle TPU. Dabei soll der Molmassenanstieg erst nach erfolgter Verarbeitung ausgelöst werden, so daß einerseits eine gute Verarbeitbarkeit erhalten bleibt und gleichzeitig die fertigen Formteile eine bedeutend höhere Molmasse und damit verbunden bessere mechanische Eigenschaften aufweisen als konventionelle TPU.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, geeignetere Ausgangsstoffe einzusetzen.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß dem konventionellen thermoplastisch verarbeitbaren Polyurethanelastomeren während der thermoplastischen Verarbeitung auf an sich bekannten Kunststoffverarbeitungsanlagen, wie Ein- oder Doppelschneckenextrudern bzw. Spritzgußmaschinen, 0,05 bis 5 Masseanteile in %, vorzugsweise 0,2 bis 3 Masseanteile in %, eines organischen Diisocyanats zugesetzt werden und daß nach Abschluß dieses Verarbeitungs- bzw. Formgebungsprozesses eine Temperung der entstandenen Formmasse im Temperaturbereich von 50 bis 150°C, vorzugsweise 100°C, mindestens eine Stunde lang, vorzugsweise 24 Stunden, erfolgt.

Überraschend war, daß trotz der Polyurethansynthese mit geringfügigem Isocyanatüberschuß erst die Zugabe weiteren Diisocyanats während der thermoplastischen Verarbeitung eine Verbesserung der genannten Eigenschaften ergibt.

Das zugesetzte Diisocyanat ist dabei ein aliphatisches und/oder aromatische Ringe enthaltendes Diisocyanat und/oder eine diisocyanatfreisetzende Verbindung und/oder ein isocyanatterminiertes Prepolymer mit einer molaren Masse von weniger als 5000. Vorzugsweise ist das zugesetzte Diisocyanat 4'4-Diphenylmethandiisocyanat. Das zugesetzte Diisocyanat kann 0 bis 60 Masseanteile in % eines höherfunktionellen Isocyanats enthalten. Dieses kann beispielsweise entsprechend der Formel



aufgebaut sein.

Das Verfahren zeichnet sich weiterhin dadurch aus, daß die Dosierung des organischen Diisocyanats in fester oder flüssiger Form in die Einfüllöffnung bzw. die Einzugszone der Verarbeitungsmaschine oder an einer anderen geeigneten Stelle des Extruders oder der Spritzgußmaschine nach der Einfüllöffnung in die Polymer-schmelze erfolgt.

Die Dosierung des organischen Diisocyanats zum konventionellen thermoplastisch verarbeitbaren Polyurethanelastomeren, kann auch vor dem eigentlichen Verarbeitungsprozeß außerhalb des Extruders bzw. der Spritzgußmaschine erfolgen. Das so benetzte bzw. modifizierte Polyurethangranulat wird dem Verarbeitungsprozeß anschließend auf an sich bekannte Art und Weise zugeführt.

In der so mit Diisocyanat angereicherten Polyurethanschmelze vollzieht sich zunächst der bei konventionellen thermoplastisch verarbeitbaren Polyurethanelastomeren bekannte verarbeitungsbedingte Molmassenabbau auf etwa 50% der Ausgangsmolmasse, so daß die Molmasse unmittelbar nach Beendigung des Verarbeitungsprozesses nicht höher als die konventioneller thermoplastisch verarbeitbarer Polyurethanelastomere (TPU) liegt. Schon stattfindende und z. B. im Brabender-Plasticorder meßbare Molmassenaufbaureaktionen durch das freie Diisocyanat wirken sich nur wenig auf die Molmasse des TPU aus. Überraschenderweise ist der Großteil des zugesetzten Diisocyanats in der Schmelze beständig und bleibt auch durch Abschreckung des Schmelzestranges im Wasserbad (Extrusion) und Granulierung im Granulat erhalten. Wird nun ein Temperungsprozeß von mindestens einer Stunde, vorzugsweise 24 Stunden, bei Temperaturen zwischen 50 und 150°C, vorzugsweise bei 100°C, angeschlossen, kommt es zur Reaktion von in der Molmasse enthaltenen Isocyanatgruppen mit im TPU enthaltenen funktionellen Gruppen (z. B. Hydroxylendgruppen), so daß ein enormer primärer Molmassenanstieg sowie verstärkte Sekundärbindungsbildung auftritt. Der erreichbare primäre Molmassenaufbau beträgt bis zu 400% gegenüber mindestens einmal verarbeitetem TPU (z. B. normale Verspritzung) und bis zu 200% gegenüber dem Ausgangszustand aus der TPU-Synthese. Wird kein Temperungsprozeß angeschlossen, bleibt der beschriebene Molmassenaufbau fast vollständig aus, weil die molekulare Beweglichkeit stark eingeschränkt ist und der größte Teil des Diisocyanats im Laufe der Zeit mit Wasser (Luftfeuchtigkeit) zu niedermolekularen Harnstoffstrukturen umgesetzt wird.

Demzufolge ist es anwendungstechnisch wichtig, daß wenn das hier dargestellte Verfahren auf Ein- oder Doppelschneckenextrudern durchgeführt wird, unmittelbar ein Spritzgußprozeß zur endgültigen Formgebung angeschlossen wird und erst danach die zum Verfahren gehörige Temperung erfolgt.

Verfahrenstechnisch wird es somit günstig sein, das beschriebene Verfahren beim endgültigen Formgebungsprozeß durchzuführen (meist Spritzgußprozeß).

Die entstandene hochmolekulare Formmasse bleibt in jedem Falle thermoplastisch verarbeitbar oder durch einen erneuten Verarbeitungsprozeß wird die aufgebaute hochmolekulare Struktur weitgehend wieder zerstört.

Die bis zu 400% höhere Molmasse des erfindungsgemäßen TPU gegenüber konventionellem TPU hat erklärbarer Weise hervorragende Auswirkungen auf die meisten mechanischen Eigenschaften. So kann die Hydrolysebeständigkeit von Polyesterurethanen um mehr als 100% verbessert werden. Ebenfalls starke Verbesserungen sind bei der Verschleißfestigkeit (bis zu 20%) zu verzeichnen.

Insgesamt läßt sich feststellen, daß dieses Verfahren sehr gut geeignet ist, um TPU mit hoher Molmasse und besseren mechanischen Eigenschaften herzustellen.

Im eigentlichen thermoplastischen Verarbeitungsprozeß findet nur die Einarbeitung und Verteilung des reaktiven Diisocyanats im TPU statt. Eine signifikante Molmassenerhöhung tritt hierbei noch nicht auf, so daß die Verarbeitbarkeit nicht negativ beeinflußt wird. Nachfolgend findet im fertigen Formteil durch Temperung ein mit starker Molmassenerhöhung verbundener Strukturaufbau statt, der mit weitreichenden Eigenschaftsverbesserungen verbunden ist.

Als Polyurethanelastomere werden konventionelle thermoplastisch verarbeitbare Polyurethanelastomere aus der Gruppe der Polyester- und/oder Polyetherurethane, bestehend aus langkettigen Hydroxylverbindungen mit einer mittleren molaren Masse von 500 bis 3000, kurzkettigen aliphatischen und/oder aromatische Ringe enthaltenden Diolen mit einer molaren Masse von weniger als 600, aliphatischen und/oder aromatische Ringe enthaltenden Diisocyanaten sowie gegebenenfalls Stabilisatoren und Zusatzstoffen eingesetzt.

Nachstehend soll die Erfindung an mehreren Ausführungsbeispielen näher erläutert werden.

Die Verarbeitung von thermoplastischen Polyurethanelastomeren erfolgt auf an sich bekannten Ein- bzw. Doppelschneckenextrudern bzw. Spritzgußmaschinen.

Dabei erfolgt die Extrusion von thermoplastischen Polyurethanelastomeren auf einem Doppelschneckenextruder des Typs ZSK 30 der Fa. Werner und Pfleiderer, Stuttgart. Die Extrusionseinheit besteht aus 6 separat heizbaren Gehäusen, die Länge der Extrusionseinheit entspricht etwa dem 42fachen Wellendurchmesser.

Die Verweilzeit der Schmelze im Doppelschneckenextruder beträgt in der Regel 0,5 bis 10, bevorzugt 1 bis 4 min.

Die Temperaturen der Schneckengehäuse liegen etwa zwischen 150 und 250°C. Die genauen Gehäusetemperaturen sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Der bei der Extrusion entstandene Schmelzestrang wird nach an sich bekannten Verfahren abgeschreckt und zerkleinert.

Die Spritzgußverarbeitung der thermoplastischen Polyurethanelastomere erfolgte auf einer Spritzgußmaschine KuASY 170/55. Die Parameter der Spritzgußverarbeitung sind in Tabelle 2 dargestellt.

Vor der Extrusion bzw. der Spritzgußverarbeitung wurde das Granulat jeweils 3 Stunden bei 100°C getrocknet.

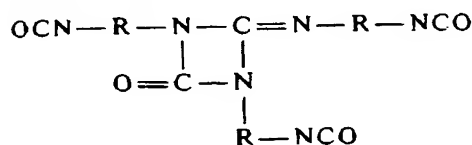
Nach Herstellung der Prüfkörper im Spritzgußprozeß erfolgte 24 Stunden eine Temperung bei 100°C. Resultierende Molmassen sind in Tabelle 4 dargestellt.

Polyurethanseitig wurde zu allen Beispielen ein thermoplastisch verarbeitbares Polyurethanelastomeres,

hergestellt auf Basis Polyethylenadipatdiol, Butandiol 1,4 und 4,4-Diphenyl-methandiisocyanat mit einer Shore Härte von 60 D eingesetzt.

Beispiel 1

Das thermoplastische Polyurethanelastomer wird auf einem Doppelschneckenextruder ZSK 30 modifiziert. Bei etwa dem 22fachen des Wellendurchmessers wurden dem TPU 0,2 Masseanteile in % einer flüssigen Mischung aus 80 Masseanteilen in %, 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat und 20 Masseanteilen in % eines Cycloaddukts der Formel

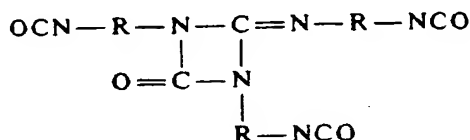


mittels einer Kolbenpumpe zudosiert. Das entstandene Granulat wurde anschließend verspritzt und ergibt homogene transparente Spritzlinge.

Die mechanischen Kennwerte sind in Tabelle 3 dargestellt.

Beispiel 2

Die Verfahrensweise der Modifizierung entspricht Beispiel 1 mit dem Unterschied, daß dem thermoplastischen Polyurethanelastomeren 3 Masseanteile in % der flüssigen Mischung aus 80 Masseanteilen in % 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat und 20 Masseanteilen in % eines Cycloaddukts der Formel



mittels einer Kolbenpumpe zudosiert werden.

Beispiel 3

Das thermoplastische Polyurethanelastomer wird auf einem Doppelschneckenextruder ZSK modifiziert. Dazu wurden dem TPU bei etwa dem 22fachen des Wellendurchmessers 1 Masseanteil in % reines 4,4-Diphenylmethandiisocyanat mittels einer Zahnradpumpe zudosiert. Dazu wurde das Diisocyanat durch Erwärmen auf +60°C verflüssigt.

Das entstandene Granulat wurde anschließend verspritzt und ergibt homogene transparente Spritzlinge.

Die mechanischen Kennwerte sind in Tabelle 3 dargestellt.

Beispiel 4

Die Verarbeitung des thermoplastischen Polyurethanelastomeren erfolgt wiederum auf einem Doppelschneckenextruder ZSK 30. Die Dosierung von 1,0 Masseanteile in % 4,4-Diphenylmethandiisocyanat erfolgte mittels einer Dosierwaage in den Einfülltrichter des Extruders gemeinsam mit dem Polyurethangranulat.

Das durch die Extrusion entstandene Granulat wird anschließend verspritzt.

Das Verarbeitungsverhalten ist gut. Die entstehenden Spritzlinge sind homogen und transparent.

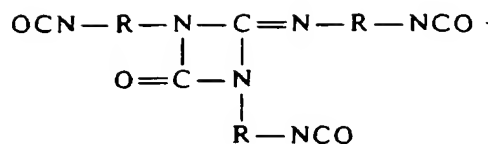
Die mechanischen Kennwerte sind wiederum in Tabelle 3 dargestellt.

Beispiel 5

Die Verfahrensweise zur Modifizierung entspricht Beispiel 4 mit dem Unterschied, daß dem thermoplastischen Polyurethanelastomeren 3,0 Masseanteile in % Diphenylmethandiisocyanat zudosiert werden. Die entstandenen Spritzlinge sind homogen und transparent.

Beispiel 6

Die Modifizierung des thermoplastischen Polyurethanelastomeren erfolgt während des Spritzgußprozesses. Dabei werden in die Einfüllöffnung der Spritzgußmaschine neben dem Polyurethangranulat 0,2 Masseanteile in % einer flüssigen Mischung aus 80 Masseanteilen in % 4,4-Diphenylmethandiisocyanat und 20 Masseanteilen in % eines Cycloaddukts der Formel



- mittels einer Kolbenpumpe zudosiert. Die entstandenen Spritzlinge sind homogen und transparent.

Beispiel 7

Die Modifizierung des thermoplastischen Polyurethanelastomeren erfolgt ebenfalls während des Spritzgußprozesses. Dabei wird in die Einfüllöffnung der Spritzgußmaschine neben dem Polyurethangranulat 2,0 Masseanteile in % 4,4-Diphenylmethandiisocyanat zudosiert. Dazu wird das Diisocyanat durch Erwärmen auf +60°C verflüssigt.

Die entstandenen Spritzlinge sind homogen und transparent.

Beispiel 8 (Vergleichsbeispiel)

Die Verfahrensweise entspricht Beispiel 1 mit dem Unterschied, daß kein Diisocyanat zudosiert wurde.

Beispiel 9 (Vergleichsbeispiel)

Die Verfahrensweise entspricht Beispiel 6 mit dem Unterschied, daß kein Diisocyanat zudosiert wurde.

Tabelle 1
Parameter bei der MDI-Modifizierung von TPU auf einem Doppelschneckenextruder ZSK 30

	1	2	3	4	5	6	7	8	9
TPU	+0,2% MDI (80% MDI + 20% trifunkt. Isocyanat)	+3% (MDI + trifunkt. Isocyanat)	+1,0% MDI	+1,0% MDI	+3,0% MDI	-	-	-	-
Dosierstelle	220	220	220	Einfülltrichter	Einfülltrichter	-	-	-	-
Zylindertemp. [°C] (ZSK 30)									
Zone 1	185	185	185	185	185			185	
Zone 2	195	195	195	195	195			195	
Zone 3	205	205	205	205	205			205	
Zone 4	210	210	210	210	210			210	
Zone 5	205	205	205	205	205			205	
Zone 6	200	205	205	205	205			200	
Drehzahl	150	150	150	150	150			150	
Drehmoment [%]	51	55	54	54	57			51	

Tabelle 2

Parameter bei der Spritzgußverarbeitung bzw. der Modifizierung im Spritzgußprozeß

	Beispiel								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
TPU	+0,2% (MDI + trifunkt. Isocyanat)	+3,0% (MDI + trifunkt. Isocyanat)	+1,0% MDI	+1,0% MDI	+3,0% MDI	+0,2% (MDI + trifunkt. Isocyanat)	+2,0% MDI	-	-
Modifizierung bzw. Dosierteile	ZSK 30	ZSK 30	ZSK 30	ZSK 30	ZSK 30	Einfüll- trichter Extruder	Einfüll- trichter Extruder	-	-
Zylinderzone [°C]									
Zone 1	180	180	180	180	180	180	180	180	180
Zone 2	190	190	190	190	190	190	190	190	190
Zone 3	200	200	200	200	200	200	200	200	200
Zone 4	205	205	205	205	205	205	205	205	205
Drehzahl [U/min]	30	30	30	30	30	30	30	30	30
Einspritzgeschw. [%]	40	40	40	40	40	40	40	40	40
Einspritzdruck [%]	40	40	40	40	40	40	40	40	40

5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55
60
65

Tabelle 3

Mechanische Eigenschaften

Beispiel	Zugfestig- keit [MPa]	Dehnung [%]	Vicat [%]	Abrieb [mm ³]	Zugfestigkeit nach 1 h Hydrolysealterung [MPa]	Kerbschlag- zähigkeit (-40°C) [h/m ²]	Shore D Härte
1	51	390	127	96	27	3,2	60
2	59	370	133	38	37,5	4,2	60
3	57	400	130	62	33	3,6	61
4	55	380	131	65	34,5	3,6	60
5	60	345	131	41	36	3,5	61
6	52	390	130	98	29	3,3	60,5
7	57	375	135	63	31	3,9	60
8	42	410	125	90	19	3,3	59
9	44	440	123	97	21	3,1	60

Tabelle 4

Beispiel	M _n ungetempert	M _n nach der Modifizierung 24 h bei 100°C getempert
1	25 500	49 000
2	24 000	106 500
3	24 500	67 000
4	24 000	64 000
5	24 500	102 000
6	23 000	34 000
7	23 500	128 000
8	23 500	33 000
9	20 000	31 000

Patentansprüche

- Verfahren zur Herstellung von hochmolekularen thermoplastisch verarbeitbaren Polyurethanelastomeren mit verbesserter Hydrolysebeständigkeit und verbesserter Verschleißfestigkeit auf an sich bekannten Kunststoffverarbeitungsmaschinen, **dadurch gekennzeichnet**, daß einem konventionellen thermoplastisch verarbeitbaren Polyurethanelastomeren während einer thermoplastischen Verarbeitung 0,05 bis 5 Masseanteile in % eines organischen Diisocyanats zugesetzt, die entstandene Formmasse im Temperaturbereich von 50 bis 150°C mindestens eine Stunde getempert werden.
- Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß 0,2 bis 3 Masseanteile in % des Diisocyanats zugesetzt werden.
- Verfahren nach Anspruch 1 und 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß als konventionelles thermoplastisch verarbeitbares Polyurethanelastomeres ein Polyester- und/oder Polyetherurethan aus langkettigen Hydroxylverbindungen mit einer mittleren molaren Masse von 500 bis 3000, kurzkettigen aliphatischen und/oder aromatische Ringe enthaltenden Diolen mit einer molaren Masse von weniger als 600, aromatische Ringe enthaltenden und/oder aliphatischen Diisocyanaten sowie gegebenenfalls Stabilisatoren und Zusatzstoffen eingesetzt werden.
- Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß als Diisocyanat ein aliphatisches und/oder aromatische Ringe enthaltendes Diisocyanat und/oder eine diisocyanatfreisetzende Verbindung und/oder ein isocyanatterminiertes Präpolymer mit einer molaren Masse von weniger als 5000 zugesetzt werden.
- Verfahren nach Anspruch 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß das zugesetzte Diisocyanat 4,4-Diphenylmethandiisocyanat ist.
- Verfahren nach Anspruch 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet**, daß das zugesetzte Diisocyanat 0 bis 60 Masseanteile in % eines höherfunktionellen Isocyanats enthält.
- Verfahren nach Anspruch 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet**, daß das organische Diisocyanat in fester oder flüssiger Form in die Einfüllöffnung bzw. die Einzugszone oder an einer anderen geeigneten Stelle des Extruders bzw. der Spritzgußmaschine in die Polymerschmelze dosiert wird.
- Verfahren nach Anspruch 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet**, daß das organische Diisocyanat zum konventionellen thermoplastisch verarbeitbaren Polyurethanelastomeren vor dem eigentlichen Verarbeitungsprozeß außerhalb der Verarbeitungsmaschine zudosiert und das benetzte Granulat dem Verarbeitungsprozeß auf an sich bekannte Art und Weise zugeführt wird.

9. Verfahren nach Anspruch 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß nach Abschluß des eigentlichen Verarbeitungs- bzw. des endgültigen Formgebungsprozesses, die Formmasse im Temperaturbereich von 50 bis 150°C, vorzugsweise 100°C, mindestens eine Stunde, vorzugsweise 24 Stunden, getempert wird.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

— Leerseite —

